

Original document

METHOD OF MANUFACTURING CARBON COMPOSITE FINE PARTICLE

Publication number: JP2003128405

Publication date: 2003-05-08

Inventor: AMAHASHI HIROAKI; SAIKAI WATARU; KURODA KOJI;
TSURUMOTO TERUHIRO

Applicant: SEC CORP

Classification:

- international: **C01B31/02; C01B31/04; H01M4/02; H01M4/58; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; (IPC1-7): H01M4/02; H01M4/58; C01B31/02; C01B31/04**

- european:

Application number: JP20010325262 20011023

Priority number(s): JP20010325262 20011023

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2003128405**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing carbon composite fine particles which contain natural graphite having random orientation and high crystallinity and have improved adhesive properties to a pole plate of the natural graphite and are suitable for a negative electrode material in a lithium ion secondary battery. **SOLUTION:** The method of manufacturing the carbon composite fine particles comprises heating a kneaded material obtained by kneading (1) natural graphite, (2) at least one kind of a spherical carbon component selected from a spherical carbon precursor and a spherical carbon material and (3) a binder at 2,400 to 3,000 deg.C, if necessary after it is subjected to the primary heating at 700 to 1,500 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

REST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(d)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128405

(P2003-128405A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 4 G 0 4 6
31/04	1 0 1	31/04	1 0 1 B 5 H 0 5 0
// H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325262 (P2001-325262)

(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(71) 出願人 595009109

株式会社エスイーシー

兵庫県尼崎市御園町5番地 土井ビル

(72) 発明者 天橋 弘明

京都府福知山市長田野町3丁目26番地 株式会社エスイーシー京都工場内

(72) 発明者 西海 亘

京都府福知山市長田野町3丁目26番地 株式会社エスイーシー京都工場内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素複合粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ランダムに配向された結晶性の高い天然黒鉛を含み、且つ該天然黒鉛の極板への接着性が改善された、リチウムイオン二次電池における負極材料として適した炭素複合粉体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (1) 天然黒鉛、(2) 球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の球状炭素質成分、並びに (3) バインダーを捏合して得られる捏合物を、必要に応じて、700～1500℃で一次加熱した後、2400～3000℃で加熱することを特徴とする炭素複合粉体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)天然黒鉛、(2)球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の球状炭素質成分、並びに(3)バインダーを捏合して得られる捏合物を、2400～3000℃で加熱することを特徴とする炭素複合粉体の製造方法。

【請求項2】(1)天然黒鉛、(2)球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の球状炭素質成分、並びに(3)バインダーを捏合して得られる捏合物を、700～1500℃で一次加熱した後、2400～3000℃で加熱することを特徴とする炭素複合粉体の製造方法。

【請求項3】天然黒鉛が、純度99.9%未満、平均粒径3～30μmである請求項1又は2に記載の炭素複合粉体の製造方法。

【請求項4】球状炭素質成分が、アスペクト比3以下、円形度0.9以上、平均粒径3～50μmである請求項1～3のいずれかに記載の炭素複合粉体の製造方法。

【請求項5】天然黒鉛20～90重量%及び球状炭素質成分10～80重量%からなる材料100重量部に対して、バインダー10～70重量部を用いる請求項1～4のいずれかに記載の炭素複合粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素複合粉体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、電圧が4Vと高く、かつ軽量で高い放電容量を示すものであり、携帯用電子機器の電源等として広く用いられている。この様な高電圧での放電容量を高めるには、負極に使用される炭素の結晶性が発達していることが不可欠である。

【0003】黒鉛結晶の理論容量は372mAh/gであり、天然黒鉛はこの値に近い容量を示すものである。しかしながら、天然黒鉛等の結晶性が発達している黒鉛類は、溶媒や接着剤とのなじみが悪く、極板への接着性に劣るものである。また、形状が扁平状であり、塗布時に互いに平行に配向するため、充電中にリチウムイオンを取り込みにくいという欠点もある。

【0004】特開平6-36760号公報には、天然黒鉛とコークスを混合使用し、天然黒鉛の極板への接着性と天然黒鉛の配向性を改善する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、結晶性の低いコークスを使用するために、負極に蓄える電池容量を減少させることになる。

【0005】また、特開平5-94838号公報には、黒鉛の表面をコークスで被覆する方法が開示されているが、この方法は、コークスで被覆する工程が煩雑であるため、コストが高くなり、しかも、黒鉛の配向性を改善する効果は十分なものとはいえない。

【0006】更に、特開平5-290844号公報には、天然黒鉛と結晶性の低い人造黒鉛を混合する方法が開示され、特開平8-287952号公報には、黒鉛に球状炭素材を混合する方法が開示されている。しかしながら、結晶性の低い人造黒鉛、球状炭素材等を単純混合する上記の方法では、負極に蓄える電池容量を減少させることになり、また、黒鉛の配向性を十分に改善することはできない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した様な従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、ランダムに配向された結晶性の高い天然黒鉛を含み、且つ該天然黒鉛の極板への接着性が改善された、リチウムイオン二次電池における負極材料として適した炭素複合粉体を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題に鑑みて鋭意研究を重ねてきた。その結果、天然黒鉛に、球状の炭素質成分とバインダーを加え、これを捏合して得られる捏合物は、天然黒鉛がランダムに配向した粒状物となり、この捏合物を加熱処理することにより、炭素質成分とバインダーが黒鉛化されて結晶性が向上し、同時に、天然黒鉛が純化され、その結果、結晶性が高く、しかもランダムに配向された天然黒鉛を含む、リチウムイオン二次電池の負極として適した炭素複合粉体が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記の炭素複合粉体の製造方法を提供するものである。

1. (1)天然黒鉛、(2)球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の球状炭素質成分、並びに(3)バインダーを捏合して得られる捏合物を、2400～3000℃で加熱することを特徴とする炭素複合粉体の製造方法。

2. (1)天然黒鉛、(2)球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の球状炭素質成分、並びに(3)バインダーを捏合して得られる捏合物を、700～1500℃で一次加熱した後、2400～3000℃で加熱することを特徴とする炭素複合粉体の製造方法。

3. 天然黒鉛が、純度99.9%未満、平均粒径3～30μmである上記項1又は2に記載の炭素複合粉体の製造方法。

4. 球状炭素質成分が、アスペクト比3以下、円形度0.9以上、平均粒径3～50μmである上記項1～3のいずれかに記載の炭素複合粉体の製造方法。

5. 天然黒鉛20～90重量%及び球状炭素質成分10～80重量%からなる材料100重量部に対して、バインダー10～70重量部を用いる上記項1～4のい

れかに記載の炭素複合粉体の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の炭素複合粉体の製造方法では、原料としては、天然黒鉛、球状炭素質成分及びバインダーを用いる。

【0011】天然黒鉛は、鱗状または鱗片状の結晶体であり、純度は、高ければ高いほど良いが、本発明の製造方法を用いる場合は、高純度の天然黒鉛を用いる必要性はなく、純度99.9%未満のものを用いることができる。また、純度95%未満のものを用いても良いが、黒鉛化に使用する炉の汚損を考慮した場合、純度95%以上

のものを用いるのが好ましく、純度98%以上のものを用いるのがより好ましい。

【0012】天然黒鉛としては、平均粒径3~30 μ m程度に粉碎したものをを用いることが好ましい。平均粒径が3 μ mより小さいと、比表面積が大きくなりすぎる場合があり、また、平均粒径が30 μ mより大きいと、電極に使用した際に表面が平滑になりにくい場合があるので好ましくない。

【0013】尚、本願明細書での平均粒径とは、レーザー光式粒度分布測定装置により測定されるもので、粒子の体積比率を微粉側から累積し、その累積割合が50%になった時の粒子径のことである。

【0014】本発明方法では、球状炭素質成分としては、球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた少なくとも一種の成分を用いる。

【0015】これらの球状の炭素質成分を用いることによって、後述する捏合工程において、天然黒鉛がランダムに配向された粒状物を得ることができる。

【0016】球状炭素質成分は、アスペクト比3以下、円形度0.9以上のものが好ましく、アスペクト比2以下、円形度0.95以上のものがより好ましい。ここで、円形度は、例えば、シスメックス(株)社製のフロー式粒子像分析装置FPIA-2100を用いて測定することができる。具体的には、円形度とは、水に分散した粒子をCCDカメラで撮像し、その粒子像の粒子投影面積を求め、粒子投影面積に相当する円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率であり、粒子像が真円に近いほど円形度は1に近い値となる。

【0017】球状炭素質成分として用いることができる成分の中で、炭素前駆体とは、有機物を加熱して得られるものであって、最終炭素化合物の前の段階にある炭素化中間体であり、通常、炭素以外に異種元素を含むものである。具体的には、コールタールや石油蒸留残渣等を原料として、後述する捏合工程の温度より高い温度で熱処理して得られる炭素化中間体を用いることができる。

【0018】上記した条件を満足する球状炭素前駆体としては、特に限定されるものではないが、例えば、メソフェーズ小球体、球状フェノール樹脂等を例示できる。

【0019】一方、球状炭素材としては、上記した球状の形状を有するものであれば良く、不定形炭素、炭素化合物、黒鉛化合物等を用いることができる。上記した炭素前駆体を加熱処理して、炭素化又は黒鉛化したものを用いてもよい。

【0020】球状炭素質成分としては、上記した球状炭素前駆体及び球状炭素材から選ばれた成分を一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0021】球状炭素質成分としては、平均粒径が3~50 μ m程度のものをを用いることが好ましく、5~20 μ m程度のものをを用いることがより好ましい。平均粒径が3 μ mより小さいと、比表面積が大きくなりすぎる場合がある。また、平均粒径が50 μ mより大きいと、電極に使用した際に表面が平滑になりにくい場合があるので好ましくない。

【0022】本発明方法では、バインダーとしては、後述する捏合操作の際に適度な粘性を有して天然黒鉛と球状炭素質成分の結合材として作用し、且つ、2400~3000℃で熱処理した際に、黒鉛化する成分であれば良く、各種ビッチ類、樹脂類等を用いることができる。通常、捏合操作の際のバインダーの粘度は、捏合温度において、100~10000cP程度であることが好ましい。

【0023】この様なバインダーの具体例としては、コールタールビッチ、石油系ビッチ、ナフタレンビッチ等のビッチ、フェノール樹脂、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、フuran樹脂、ポリ塩化ビニル等を例示できる。

【0024】バインダーは、常温で液状の場合には、そのまま添加することができ、常温で固体の場合には、混合操作が容易となるように、例えば、平均粒径5~30 μ m程度に粉碎して用いるか、或いは、溶融させた状態で配合することが好ましい。

【0025】本発明の炭素複合粉体の製造方法では、まず、上記した天然黒鉛、球状炭素質成分及びバインダーからなる原料を捏合して捏合物とする。

【0026】原料成分の中で、天然黒鉛と球状炭素質成分の配合割合は、両者の合計量を100重量%として、天然黒鉛20~90重量%及び球状炭素質成分10~80重量%程度とすることが好ましい。球状炭素質成分の配合量が少なすぎると、天然黒鉛の配向性の改善効果が小さく、一方、配合量が多すぎると、得られる炭素複合粉体の結晶性の低下が著しくなり、また、コスト高となるので、好ましくない。

【0027】バインダーの配合量は、天然黒鉛と球状炭素質成分の合計量100重量部に対して、10~70重量部程度とすることが好ましい。バインダーの配合量が少なすぎる場合には、天然黒鉛及び球状炭素質成分からなるフィラー成分同士の接着性能が低下するので好ましくなく、また、バインダーの配合量が多すぎる場合に

は、得られる炭素複合粉体の結晶性が低下する場合があるので好ましくない。

【0028】また、使用するバインダー量は、上記した配合量の範囲内において、アブソブトメータで測った吸油量の0.2倍量～0.4倍量程度とすることが好ましい。吸油量の0.4倍より多いと、使用するバインダーが多くなりすぎて、得られる炭素複合粉体の結晶性を低下させる場合がある。また、0.2倍より少ないと、使用するバインダー量が少なくなり、充填密度の向上効果を損なう場合がある。

【0029】天然黒鉛、球状炭素質成分及びバインダーからなる原料を捏合する方法としては、原料成分を混合し、バインダーの軟化点以上の温度に加熱しながら攪拌、捏合すればよい。加熱温度の上限については、特に限定はなく、バインダーの種類に応じて適当な粘性を有する温度とすればよいが、通常、300℃程度以下とすることが好ましい。

【0030】この捏合によって天然黒鉛、球状炭素質成分及びバインダーの捏合物が、造粒物として得られる。これにより、天然黒鉛がランダムに配向した配向性の低い、ビーズ状の形状を有する造粒物となる。この造粒物を加熱してリチウムイオン二次電池等の非水溶媒二次電池の負極として使用することにより、負極の配向性が緩和される。また、造粒することにより、微粉が減少し、得られる炭素複合粉体の比表面積が低減し、非水溶媒二次電池の負極として使用する際に、不可逆容量を小さくすることができる。

【0031】次いで、得られた捏合物を、冷却した後、必要に応じて所定の粒度になるまで粉碎する。この時、過粉碎を避けるため、破碎型の粉碎機を用いるのが好ましい。この時の破碎物の粒径は、出発原料となる天然黒鉛の粒径より大きくすることが好ましい。出発原料の粒径より小さくすると、ランダムに配向した天然黒鉛の造粒物を壊すこととなる。尚、後述する一次加熱を行わない場合には、この段階で造粒物を平均粒径5～40μm程度の粒度に整粒することが好ましい。これにより、黒鉛化後に得られる炭素複合粉体の比表面積が過大になるのを防止することができる。

【0032】その後、天然黒鉛、球状炭素質成分及びバインダーの捏合物を2400～3000℃程度の温度で加熱処理する。この加熱処理によって、純度99.9%未満の天然黒鉛を用いた場合であっても、純度99.9%以上の高純度に純化することができる。また、同時に、球状炭素質成分とバインダーを黒鉛化することができる。これにより、粒状の炭素複合粉体得られる。加熱温度が2400℃より低いと、上記の2つの処理が十分でなくなる。また、3000℃より高くても良いが、黒鉛の昇華が生じ始めると共に、炉の安全性及びコスト面から3000℃以下で十分である。

【0033】加熱処理雰囲気は、非酸化雰囲気とするこ

とが好ましい。加熱時間については、熱処理対象物の形状、大きさ等に応じて、熱処理対象物の全体が所定の加熱温度に達するまでの時間とすればよい。

【0034】また、上記した2400～3000℃程度の温度による加熱処理に先だって、700～1500℃程度の温度で一次加熱を行ってもよい。一次加熱を行うことによって、造粒物から揮発成分を除去することができ、2400～3000℃における二次加熱処理を黒鉛化炉で行う場合に、加熱処理を安全に行うことができる。

また、一次加熱によって球状炭素質成分とバインダーの炭素化が進行するので、二次加熱を効率良く行うことができる。

【0035】一次加熱処理は、通常、一般的な焼成炉を用いて、非酸化雰囲気中で行えばよい。一次加熱処理の加熱時間についても、熱処理対象物の形状、大きさ等に応じて、熱処理対象物の全体が所定の加熱温度に達するまでの時間とすればよい。

【0036】一次加熱を行う場合には、2400～3000℃程度における二次加熱を行う前に、必要に応じて、造粒物を平均粒径5～40μm程度の粒度に整粒することによって、黒鉛化後に得られる炭素複合粉体の比表面積が過大になることを防止することができる。

【0037】上記した方法で2400～3000℃程度で加熱処理することによって、球状炭素質成分とバインダーが黒鉛化されて結晶性が向上し、放電容量の高い炭素材料が得られる。同時に、天然黒鉛の純度が向上し高純度の天然黒鉛となるので、天然黒鉛を前もって高純度に純化することなく使用することができる。

【0038】得られた炭素複合粉体の(002)面の面間隔(d_{002})は、0.3361nm以下となり、結晶子の大きさ(Lc)が60nm以上となる。このため、得られる炭素複合粉体の結晶化度は高くなる。上記の面間隔及び結晶子の大きさは、測定対象試料をメノウ乳鉢で粉碎し、試料に対して約15重量%のX線高純度シリコン粉末を加えて混合し、これを試料セルに詰め、グラフイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折を測定することにより求めた値である。

【0039】また、得られた炭素複合粉体の円形度は、0.9以上であることが好ましい。この様な炭素複合粉体を用いて電極を作製すると、得られた電極中の黒鉛結晶の配向をよりランダムにすることができる。

【0040】得られた炭素複合粉体は、ランダムに配向された天然黒鉛を含む結晶性の高い炭素複合粒子である。該炭素複合粒子は、極板への接着性が改善されたものであり、リチウムイオン二次電池等の非水溶媒二次電池用の電極材料として用いる場合に、優れた放電特性を発揮できる。二次電池用電極を作製する方法は、常法に従えば良く、例えば、極板用バインダーを溶媒に溶解した液に炭素複合粉体を懸濁させてスラリー液を作製し、

これを極板に所定の厚さだけ塗り付けて仮乾燥させ、その後、圧縮、乾燥すればよい。

【0041】

【発明の効果】本発明の炭素複合粉体の製造方法によれば、高い結晶性を有し、しかも天然黒鉛がランダムに配向された炭素複合粉体を得られる。該炭素複合粉体は、リチウムイオン二次電池等の非水溶媒二次電池用の電極材料として用いる場合に、溶媒や接着剤とのなじみが良く、極板への接着性が良好であり、しかも結晶性が高いために、大きな放電容量を有するものとなる。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0043】実施例1

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末90重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を10重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を30重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後、解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0044】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製のルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0045】得られた炭素複合粉体について下記の各種の測定を行った。その結果を下記表1に示す。

（a）結晶化度の測定（ d_{002} 及びLc）

測定試料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合はメノウ乳鉢で粉碎し、試料に対して約15重量%のX線高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化したCu α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法により広角X線回折を測定することによって結晶化度を測定した。

（b）比表面積：窒素ガス吸着によるBETの1点法によって測定した。

（c）円形度の測定：シスメックス（株）社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2100を用いて行った。

【電極の作製】上記の方法で得られた炭素複合粉体を電極としたときの放電容量及び初期効率を測定するため、下記の方法で電極を作製した。

【0046】PVDFバインダー（ポリフッ化ビニリデンバインダー、クレハ化学（株）社製：1100）0.0556gをN-メチル-2-ピロリドン1.5mlに溶解させ、上記炭素複合粉体0.5gを添加してスラリーとし、これを電解銅箔（福田金属箔粉：CF8）にドクターブレードで約105 μ mの厚さに塗り付け、110℃の熱風循環乾燥機で5分間乾燥した。ハードクロム

メッキのロールプレスで炭素層の厚さを70 μ mまで圧縮し、130℃で12時間真空乾燥させ、秤量後さらに130℃で24時間真空乾燥させた。その後、露点-70℃以下のドライボックスに入れたものを電極として、下記の方法で放電容量及び初期効率を測定した。結果を下記表1に示す。

【放電容量の測定】電解液を含浸させたセパレーター（ポリエチレン製多孔性フィルム）を挟み、リチウム金属電極を対抗させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1：1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/リットルの割合で溶解させたものを用いた。充放電試験は電流値を1.54mAとし、両電極間の電位差が0Vとなるまで充電を行い、1.5Vまで放電を行った。

【0047】実施例2

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末70重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を30重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を25重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0048】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製のルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0049】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

【0050】これら熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を下記表1に示す。

【0051】実施例3

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末50重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を50重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を20重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0052】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製のルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0053】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

【0054】これら熱処理品及び電極について、上記の

各種の測定を行った。その結果を下記表1に示す。

【0055】実施例4

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末90重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を10重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を40重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0056】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製ルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0057】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

【0058】これら熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。結果を下記表1に示す。

【0059】実施例5

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末70重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を30重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を35重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0060】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製ルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0061】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

【0062】これら熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0063】実施例6

天然黒鉛粉末（中国産）をジェットミルで平均粒径約15 μ mに粉碎し、この粉末50重量部に対し、球状炭素前駆体として、平均粒径10 μ mのメソフェーズ小球体を50重量部混合した。この混合粉末100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を30重量部混合し、Z型ニーダーを用

いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

【0064】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製ルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0065】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

10 【0066】これらの熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を下記表1に示す。

【0067】比較例1

実施例1～6で用いた平均粒径約15 μ mの天然黒鉛粉末（中国産）100重量部に対し、コールタールピッチ（軟化点80℃）（川崎製鉄社製：PKQL）を30重量部混合し、Z型ニーダーを用いて200℃で120分間捏合した。次第に粘度を増し、造粒状態となった造粒物を冷却後解砕し、黒鉛製のルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化した。

20 【0068】これを平均粒径約25 μ mに整粒し、黒鉛製ルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で黒鉛化した。

【0069】また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。

【0070】これら熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0071】比較例2

実施例1～6で用いた平均粒径約15 μ mの天然黒鉛粉末を黒鉛ルツボに入れ、アチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で熱処理した。また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。これらの熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0072】比較例3

メソフェーズ小球体（平均粒径約20 μ m）を黒鉛ルツボに入れ、リードハンマータイプの連続焼成炉中800℃で炭素化し、解砕後再び黒鉛ルツボに入れてアチソンタイプの黒鉛化炉中3000℃で熱処理した。また、実施例1に記載の方法に基づいて電極を作製した。これらの熱処理品及び電極について、上記の各種の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

11

12

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
円形度	0.92	0.94	0.94	0.93	0.94	0.95	0.9	0.85	0.96
嵩密度 (g/cm^3)	0.67	0.70	0.70	0.68	0.69	0.72	0.65	0.21	0.65
比表面積 (m^2/g)	1.5	1.2	1.0	1.1	1.0	0.8	2.0	6.2	1.5
d_{002} (nm)	0.3357	0.3359	0.3360	0.3357	0.3358	0.3361	0.3356	0.3354	0.3362
L_c (nm)	>100	100	80	>100	100	60	>100	>100	40
放電容量 (mAh/g)	352	348	335	351	342	330	352	355	315
初期効率 (%)	89	91	92	90	92	92	88	85	92

【0074】表1から明らかなように、実施例1～6の炭素複合粉体は、天然黒鉛の高結晶と大きな放電容量を*

*保ちながら、メソカーボンマイクロビーズと同等の円形度、嵩密度、比表面積を有していた。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 孝二
京都府福知山市長田野町3丁目26番地 株
式会社エスイーシー京都工場内
(72)発明者 鶴本 照啓
京都府福知山市長田野町3丁目26番地 株
式会社エスイーシー京都工場内

Fターム(参考) 4G046 CA00 CA04 CA07 CB02 CC03
SH050 AA02 AA07 AA08 BA17 CB07
CB08 DA11 EA21 EA23 EA26
FA19 GA02 GA10 HA00 HA01
HA05 HA14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)